

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 197 27 540 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 08 L 63/10

C 08 L 67/08

C 08 J 3/24

B 22 C 1/22

21 Aktenzeichen: 197 27 540.0

22 Anmeldetag: 28. 6. 97

43 Offenlegungstag: 19. 3. 98

DE 197 27 540 A 1

66 Innere Priorität:

196 37 893.1 17.09.96

71 Anmelder:

Bakelite AG, 58642 Iserlohn, DE

72 Erfinder:

Kwasniok, Alois, 58642 Iserlohn, DE; Wetzig, Ralf,  
58644 Iserlohn, DE; Garbsch, Klaus, 58644 Iserlohn,  
DE

54 Kalthärtbare Bindemittelgemische

57 Die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische auf der Basis von duroplastischen Harzen enthalten als Zusatzmittel 5-30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Bindemittel, Methyl-, Ethyl- oder Propylester von Ölsäuren. Diese Bindemittelgemische sind insbesondere geeignet für Harzsysteme, die in einem Gashärtungsverfahren gehärtet werden.

DE 197 27 540 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 98 802 012/439

5/25

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft kalt härtbare Bindemittelgemische auf Basis duroplastischer Harze.

Es ist bekannt, duroplastische Harze als Formstoffbindemittel zur Herstellung von Formen, insbesondere in der Gießindustrie einzusetzen. Hierzu wird dem Formgrundstoff, wie z. B. Quarz-, Chromerz-, Olivin- oder Schamottesand, das Bindemittel, das ein härtbares Harz oder Harzgemisch und einen bevorzugt latenten Härter oder einen die Härtung mitauslösenden Stoff enthält, zugemischt. Die erhaltenen Massen werden nach der Formgebung gehärtet. Technisch vorteilhaft sind hierzu kalte Begasungsverfahren (Gashärtungsverfahren), wie sie z. B. aus DE-A-22 39 835 bekannt sind.

Ein gut eingeführtes Verfahren dieser Art ist das aus EP-A 0102208 bekannte Epoxid-Gashärtungs- oder Epoxy-SO<sub>2</sub>-Verfahren. Hierbei besteht die Formstoffmischung im allgemeinen aus Quarzsand, dem ein acrylmodifiziertes Epoxidharz und ein Peroxid zugemischt werden. Der Gesamtanteil an Bindemittel (Harz und Peroxid) liegt dabei im allgemeinen zwischen 0,8 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf den Formgrundstoff. Das Gemisch wird in Form- oder Kernkästen gebracht und dort mit Schwefeldioxid begast. Durch die aus Schwefeldioxid und dem Sauerstoff des Peroxids in situ gebildete Schwefelsäure wird eine spontane Polymerisation (Härtung) des modifizierten Epoxidharzes ausgelöst.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind:

eine sehr lange Verarbeitbarkeitszeit (bench life) der Formstoffmischung, kurze Aushärtungszeiten (Taktzeiten) bei der Kern- und Formherstellung, hohe Sofortfestigkeiten, gute Lagerfähigkeit und Feuchtigkeitsunempfindlichkeit der Formen und Kerne sowie ein guter Form- und Kernzerfall nach dem Abguß.

Nachteilig wirkt sich die hohe Viskosität der Epoxidharze aus und zwar durch eine verminderte Benetzbarkeit des Formgrundstoffes, vor allem beim Einsatz von Chromerz-, Olivin- oder Schamottesand, Altsanden und Regeneraten. Infolgedessen ist ein verstärktes Kleben und Anhaftungen in den Vorratsbehältern, Schießköpfen und Werkzeugen zu verzeichnen, das einen erheblichen Reinigungsmehraufwand bedingt. Weiterhin ist eine schlechtere Fließfähigkeit (Verdichtbarkeit) des Formstoffs zu beobachten, was leicht zu verstärktem Kernbruch und Gußausschuß führt.

Daher wurden zu Beginn des Einsatzes dieses Verfahrens als Verdünnungsmittel für die Bindemittel Chlorkohlenwasserstoffe in Mengen bis zu 25%, bezogen auf den Feststoffgehalt zugesetzt. Chlorkohlenwasserstoffe zeichneten sich durch gutes Lösevermögen, hohe Flüchtigkeit, reinigende Eigenschaften und Nichtbrennbarkeit aus. Auf Grund ihrer toxischen Eigenschaften ist aber ihr Einsatz heute nicht mehr möglich.

Es lag nahe, die Chlorkohlenwasserstoffe durch andere Lösemittel zu ersetzen. Leider blieben diese Versuche ohne Erfolg. Übliche, flüchtige Lösemittel, wie Alkohole, Ketone, Ester oder Kohlenwasserstoffe erwiesen sich als nicht geeignet: Niedersieder wie z. B. Methanol, Ethanol, Aceton sind nur bis 5% einsetzbar, senken den Flammpunkt auf ein nicht mehr vertretbares Maß und emittieren in die Umluft.

Mittelsieder wie z. B. Isopropanol, Xylol verbleiben wegen der Retention im Formstoff und verzögern stark bzw. unterbinden die spontane Aushärtung bereits ab Zusätzen von 2%.

Hochsieder wie z. B. Glykolether, Phthalate oder Adipate (Weichmacher) sind ungeeignet.

Trocknende Öle wie z. B. Lein- oder Ricinusöl, wegen ihrer oxidativen Trocknung scheinbar als reaktiv und nicht als inert einzustufen, sind unverträglich.

Die gängigen Reaktivverdünner für Epoxidharze (Glycidylether) oder Acrylate sind unter den beim Gashärtungsverfahren vorherrschenden Bedingungen nicht reaktiv genug bzw. erhöhen die Sprödigkeit und verursachen eine starke Glanzkohlenstoffbildung.

Ziel der Erfindung war es, ein geeignetes Bindemittelgemisch für den Einsatz im Epoxy-SO<sub>2</sub>-Verfahren zu finden, das ein Modifizierungsmittel enthält, das in Mengen einsetzbar ist, die eine ausreichende Herabsetzung der Viskosität ermöglicht, das den Flammpunkt der Formstoffmischung nicht in unzulässiger Weise reduziert, das toxisch und hinsichtlich der Emissionen weitgehend unbedenklich ist und das andere Eigenschaften wie Fließfähigkeit, Reaktivität der Formstoffmischungen, Festigkeiten und Lagerstabilität der Formteile, Thermostabilität beim Gießen und Zerfall nach dem Abguß nicht negativ beeinflusst.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Bindemittelgemische gemäß der Ansprüche 1 bis 6 sowie durch die Verwendung von Methyl-, Ethyl- und/oder Propylester von Ölsäuren als Modifizierungsmittel für duroplastische Bindemittel gemäß der Ansprüche 7 bis 10.

Es wurde gefunden, daß Methyl-, Ethyl- und/oder Propylester von Ölsäuren in Mengen bis zu 30 Gew.-% zu Epoxidharzen und modifizierten Epoxidharzen zugemischt werden können, daß die Mischungen homogen sind und ihre Viskosität ausreichend herabgesetzt wird. Die mit derart verdünnten Epoxidharzlösungen hergestellten Formstoffmischungen haben einen Flammpunkt von über 200°C, emittieren vor und nach der Härtung keine Schadstoffe, sind lagerstabil, härten aber bei der Begasung in gewohnter Schnelligkeit aus und die entstehenden Kerne und Formen haben eine gute Feuchtigkeitsbeständigkeit, gute Festigkeiten, bieten einen sicheren Abguß und zeigen danach einen leichten Zerfall.

Insbesondere bewirkt der erfindungsgemäße Einsatz der Methyl-, Ethyl- und/oder Propylester von Ölen eine starke und gezielt einstellbare Reduzierung der Viskosität der Formstoffmischungen, eine bessere Benetzbarkeit der Formgrundstoffe und eine verbesserte Entformbarkeit der Formteile.

Alle diese Eigenschaften sind weitgehend unabhängig vom eingesetzten Formgrundstoff, d. h. auch beim Einsatz von Chromerz-, Olivin- oder Schamottesand und insbesondere beim Einsatz von Altsanden und Regeneraten werden keine Verschlechterungen erhalten.

Es wurde in weiteren Versuchen gefunden, daß die erfindungsgemäße Verwendung der Methyl-, Ethyl- und/oder Propylester von Ölsäuren nicht nur bei den ursprünglich untersuchten Epoxidharzbindemitteln ang-

bracht ist, sondern bei allen gängigen duroplastischen Polymeren, wie z. B. Acrylharzen, modifizierten und unmodifizierten Ph. nolharzen, Furanharzen oder Polyisocyanaten möglich ist und entsprechende Vorteil bietet.

Insbesondere werden alle derartigen Formstoffmischungen, die einem Gashärtungsverfahren zugänglich sind, durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Ester leichter handhabbar.

Daher eignen sich die Methyl-, Ethyl- und/oder Propylester von Ölsäuren generell als Zusatzmittel für duroplastische Bindemittel, insbesondere als Zusatzmittel für duroplastische Bindemittel, die im Gashärtungsverfahren eingesetzt werden und ganz besonders als Zusatzmittel für modifizierte und unmodifizierte Epoxidharze, die im Gashärtungsverfahren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemittelgemische sind demnach aufgebaut auf Basis mindestens eines duroplastischen Harzes, vor allem eines duroplastischen Harzes, das im Gashärtungsverfahren eingesetzt wird, wie z. B. Acrylharze, Polyisocyanate, Phenol-, Furan- oder Epoxidharze und gegebenenfalls Mischungen oder Modifizierungen derartiger duroplastischer Harze, bevorzugt aber eines duroplastischen Harzes, das mit Oxidationsmitteln vermischt im Gashärtungsverfahren eingesetzt wird wie z. B. Acryl, Phenol, Furan und Epoxidharze sowie deren Mischungen und Modifikationen, insbesondere aber von Epoxidharzen und hier ganz besonders von Epoxidharzen, die mit ungesättigten Monomeren, insbesondere mit Acrylmonomeren modifiziert sind.

Die Bindemittelgemische enthalten im einfachsten Fall das oder die duroplastischen Harze und 5–30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Bindemittel, Methyl, Ethyl und/oder Propylester von Ölsäuren. Daneben können sie weitere, an sich bekannte Modifizierungs- und Zusatzmittel enthalten. Beispiele hierfür sind latente Härter, Katalysatoren, Radikalfänger, Trocken- oder Oxidationsmittel.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Ester der Ölsäuren sind bevorzugt solche von pflanzlichen Ölen. Insbesondere bewährt hat sich Rapsölmethylester.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Ein Bindemittel wird hergestellt, indem 59,5 Gewichtsteile (GT) eines handelsüblichen Epoxidharzes (z. B. Rütapox® 0164 der Fa. Bakelite AG), 25,5 GT Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA), 15 GT Rapsölmethylester (RME) und 0,3 GT eines Silans (z. B. Silan A 187) homogen miteinander vermischt werden.

##### Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 wird ein Bindemittel hergestellt, jedoch mit 20 GT RME.

##### Beispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wird ein Bindemittel hergestellt, jedoch mit 5 GT RME.

##### Vergleichsbeispiel 1

Gemäß Beispiel 1 wird ein Bindemittel hergestellt, jedoch ohne RME.

##### Vergleichsbeispiel 2

Gemäß Beispiel 1 wird ein Bindemittel hergestellt, das jedoch anstelle von RME 5 GT eine Phthalsäure-/Adipinsäureesters (Palatinol® CE 5213 der Fa. BASF) enthält.

##### Vergleichsbeispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wird ein Bindemittel hergestellt, das jedoch anstelle von RME 5 GT eines handelsüblichen Rohleins enthält. Das Gemisch ist trüb und muß vor dem Einsatz homogenisiert werden.

##### Vergleichsbeispiel 4

Gemäß Beispiel 1 wird ein Bindemittel hergestellt, das jedoch anstelle von RME 5 GT eines dibasischen Estergemisches (Santosol® der Fa. Monsanto) enthält.

##### Vergleichsbeispiel 5

Gemäß Beispiel 1 wird ein Bindemittel hergestellt, das jedoch anstelle von RME 2 GT eines Phthalsäureesters und 3 GT eines Gemisches aus gleichen Teilen Methanol, Ethanol und Xylol enthält.

Die Bindemittel der Versuche 1–3 und der Vergleichsversuche 1–5 haben bei 20°C folgende Viskositäten:

	Beispiel	Viskosität (mPa · s)
	1	290
	2	220
5	3	550
	Vergleichsbeispiel	
	1	2200
	2	1800
	3	1700
10	4	1150
	5	850

## Beispiele 4—8 und Vergleichsbeispiele 6—11

- 15 Die in den Beispielen 1—3 und den Vergleichsbeispielen 2—5 beschriebenen Bindemittel werden zur Herstellung von Formstoffen eingesetzt. Dazu werden in einem Flügelmischer dem Formgrundstoff das Bindemittel und Cumolhydroperoxid entsprechend der nachfolgenden Rezepturen zugegeben und homogen vermischt. Die Mischzeit der einzelnen Komponenten beträgt jeweils 1 min.

## 20 Beispiel 4

Rezeptur: 4000 g Quarzsand, 40 g Bindemittel aus Beispiel 1 und 10 g Cumolhydroperoxid.

## 25 Beispiel 5

Rezeptur wie Beispiel 4, jedoch mit Bindemittel aus Beispiel 2.

## 30 Beispiel 6

Rezeptur wie Beispiel 4, jedoch mit Bindemittel aus Beispiel 3.

## 35 Vergleichsbeispiel 6

Rezeptur wie Beispiel 4, jedoch mit Bindemittel aus Vergleichsbeispiel 2.

## Vergleichsbeispiel 7

Rezeptur wie Beispiel 4, jedoch mit Bindemittel aus Vergleichsbeispiel 3.

## 40 Vergleichsbeispiel 8

Rezeptur wie Beispiel 4, jedoch mit Bindemittel aus Vergleichsbeispiel 4.

## 45 Vergleichsbeispiel 9

Rezeptur wie Beispiel 4, jedoch mit Bindemittel aus Vergleichsbeispiel 5.

## Beispiel 7

- 50 Rezeptur: 3480 g Chromerzsand, 520 g Quarzsand, 60 g Bindemittel aus Beispiel 1 und 13,6 g Cumolhydroperoxid.

## Vergleichsbeispiel 10

- 55 Rezeptur wie Beispiel 7, jedoch mit Bindemittel aus Vergleichsbeispiel 5.

## Beispiel 8

- 60 Rezeptur: 2668 g Chromerzsand, 1332 g Schamottesand, 60 g Bindemittel aus Beispiel 1 und 13,6 g Cumolhydroperoxid.

## Vergleichsbeispiel 11

- 65 Rezeptur wie Beispiel 8, jedoch mit Bindemittel aus Vergleichsbeispiel 5.  
Aus den in den Beispielen 4—8 und den Vergleichsbeispielen 6—11 hergestellten Formstoffen werden Prüfstäbe mit den Abmessungen 165 × 22,5 × 22,5 mm hergestellt.  
Die Härtung der Formstoffe erfolgt nach ihrer Formgebung in Kernkästen durch Zugabe von Schwefeldioxid entsprechend dem aus dem Epoxy-Gashärtungsverfahren bekannten Begasen der ungehärteten Formteile mit

gasförmigem SO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur, wobei die Formteile innerhalb von wenigen Sekunden härten.

An den gehärteten Prüfstäben wird die Kaltbiegefestigkeit gemessen nach einer Lagerzeit von 1 min, 5 min, 1 h und 24 h bei 21°C und 55% relativer Luftfeuchtigkeit (RLF), sowie nach einer Lagerzeit von jeweils 24 h bei 21°C bei einer RLF von 35, 80 und 100%.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

Kaltbiegefestigkeit (N/cm<sup>2</sup>)

Lagerzeit RLF (%)		1min	5min	1h	24h	24h	24h	24h
		55	55	55	55	35	80	100
Beispiel	4	360	450	590	610	630	550	490
	5	340	440	580	590	610	520	470
	6	390	490	640	680	710	560	440
Vergleichsbeispiel	6	270	370	480	470	510	310	210
	7	300	410	530	510	540	360	280
	8	290	390	510	490	530	350	270
	9	320	430	560	540	570	390	300
Beispiel	7	570	640	845	900	1000	535	335
	8	380	525	645	700	765	390	220
Vergleichsbeispiel	10	540	590	760	780	900	410	235
	11	320	430	510	520	695	245	190

## Patentansprüche

1. Bindemittelgemische auf der Basis von duroplastischen Harzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzmittel 5—30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Bindemittel, Methyl-, Ethyl- oder Propylester von Ölsäuren enthalten.
2. Bindemittelgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastischen Harze solche sind, die in einem Gashärtungsverfahren gehärtet werden.
3. Bindemittelgemische nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf der Basis von duroplastischen Harzen und Oxidationsmitteln bestehen, die im Gashärtungsverfahren gehärtet werden.
4. Bindemittelgemische nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die duroplastischen Harze mit ethylenisch ungesättigten Monomeren modifizierte Epoxidharze sind.
5. Bindemittelgemische nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester solche aus pflanzlichen Ölen sind.
6. Bindemittelgemische nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester Rapsölmethylester ist.
7. Verwendung von Methyl-, Ethyl- und/oder Propylestern von Ölsäuren als Zusatzmittel für duroplastische Bindemittel.
8. Verwendung von Methyl-, Ethyl- und/oder Propylestern von Ölen als Zusatzmittel für duroplastische Bindemittel, die im Gashärtungsverfahren eingesetzt werden.
9. Verwendung von Methyl-, Ethyl- und/oder Propylestern von Ölen als Zusatzmittel für duroplastische Harze und Oxidationsmittel, die im Gashärtungsverfahren eingesetzt werden.
10. Verwendung von Methyl-, Ethyl- und/oder Propylestern von Ölen als Zusatzmittel für modifizierte und unmodifizierte Epoxidharze und Oxidationsmittel, die im Gashärtungsverfahren eingesetzt werden.

- Leerseite -

Code: 722-68541

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
GERMAN PATENT OFFICE  
PATENT NO. 19,727,540 A1  
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.<sup>6</sup>: C 08 L 63/10  
C 08 L 67/08  
C 08 J 3/24  
B 22 C 1/22

Application No.: 197 27 540.0

Application Date: June 28, 1997

Publication Date: March 19, 1998

Priority:  
Date: September 17, 1996  
No.: 196 37 893.1

COLD HARDENING BINDER MIXTURES

Applicant: Bakelite AG  
58642 Iserlohn, DE

Inventors: Alois Kwasniok  
58642 Iserlohn, DE

Ralf Wetzig  
58644 Iserlohn, DE

Klaus Garbsch  
58644 Iserlohn, DE

The binder mixtures in accordance with the invention, which are based on thermosetting resins, contain as additives 5-30% by weight with respect to the total binder, methyl, ethyl or propyl esters of oleic acids. These binder mixtures are particularly suitable for resin systems that are hardened in a gas hardening process.

#### Description

The invention concerns cold hardening binder mixtures based on thermosetting resins.

The use of thermosetting resins as molding material binders for manufacture of molds, especially in the foundry industry, is known. For this the binder, which contains a hardenable resin or resin mixture and a preferably latent hardener or a substance that initiates hardening is mixed into the basic mold material such as quartz, chromite, olivine or refractory sand. The resulting mixtures are hardened after forming the mold. Cold gasification processes (gas hardening processes) such as are known from DE-A 2,239,835 are industrially advantageous for this.

A process of this kind that is readily carried out is the epoxide gas hardening or epoxy-SO<sub>2</sub> process that is known from EP-A 0,102,208. Here the molding material mixture in general consists of quartz sand, to which an acrylic-modified epoxy resin and a peroxide are added. The total amount of binder (resin and peroxide) in this case is in general between 0.8 and 2.0% by weight with respect to the basic molding material. The mixture is put into mold or core boxes and treated with sulfur



dioxide gas. Spontaneous polymerization (hardening) of the modified epoxide resin is initiated by the sulfuric acid that is formed in situ from the sulfur dioxide and the oxygen of the peroxide.

The advantages of this process are:

- a very long processing time (bench life) of the molding material mixture,

- short hardening times (cycle times) in the manufacture of cores and molds,

- high immediate strengths,

- good shelf lives and moisture resistances of the molds and cores,

- and good mold and core disintegration after casting.

The high viscosity of the epoxide resins has a disadvantageous effect, namely because of reduced wettability of the basic molding material, above all when using chromite, olivine or refractory sand, recycled sands and regenerated materials. Because of this increased sticking and adhesion in the stock bins, shooting heads and molds is observed, which results in considerable extra costs for cleaning. In addition, poorer flowability (compressibility) of the molding material is observed, which easily leads to increased core breakage and casting rejects.

For this reason at the beginning of the use of this process chlorocarbons were added as diluents for the binder in amounts up to 25% with respect to the solids content. Chlorocarbons are characterized by good dissolving power, high volatility, cleaning properties and noncombustibility. However, today their use is no longer possible because of their toxic properties.

It has been suggested that the chlorocarbons be replaced by other solvents. Unfortunately attempts have been unsuccessful. The usual volatile substances like alcohols, ketones, esters or hydrocarbons proved to be unsuitable: low-boilers like methanol, ethanol and acetone can be used only in amounts up to 5%; they lower the ignition point to a no longer acceptable level and evaporate into the environment.

Medium boilers like isopropanol and xylene remain in the mold and severely delay or stop the spontaneous hardening even at added amounts of 2%.

High boilers like glycol ethers, phthalates or adipates (softeners) are unsuitable.

Drying oils like linseed oil or castor oil, which are apparently categorized as reactive and not as inert because of their oxidative drying, are not compatible.

The current reaction diluents for epoxy resins (glycidyl ethers) or acrylates are not reactive enough under the conditions that prevail in gas hardening processes or they increase the brittleness and give rise to significant formation of glossy carbon.

The goal of the invention was to find a suitable binder mixture for use in the epoxy-SO<sub>2</sub> process, which contains a modifying agent that can be used in amounts that enable a sufficient decrease of the viscosity, that does not reduce the ignition point of the molding material mixture to an impermissible extent, that is largely safe with respect to toxicity and emissions and that does not adversely affect other properties like flowability, reactivity of the molding material mixtures, strengths and storage stability of the molded

articles, thermal stability during casting and disintegration after casting.

This task is solved by binder mixtures in accordance with Claims 1 to 6 and through the use of methyl, ethyl and/or propyl esters of oleic acids as modifying agents for thermosetting binders in accordance with Claims 7 to 10.

It was found that methyl, ethyl and/or propyl esters of oleic acids can be added to epoxide resins and modified epoxide resins in amounts up to 30% by weight, that the mixtures are homogeneous and their viscosities are sufficiently reduced. The molding material mixtures made with epoxide resin solutions diluted in this way have an ignition point of over 200°C, do not emit pollutants before or after hardening, are storage stable, but harden at the usual speed when treated with gas, and the resulting cores and molds have good moisture resistance, good strengths, offer reliable casting and afterward have easy disintegration.

The use of methyl, ethyl and/or propyl esters of oils in accordance with the invention produces in particular a strong and controllable reduction of the viscosity of the molding material mixtures, better wettability of the basic molding material and improved release properties of the molded articles.

All of these properties are largely independent of the basic molding material that is used, i.e., no changes for the worse occur when using chromite, olivine or refractory sands and in particular when using recycled sands and regenerated materials.

It was found in additional tests that the use of the methyl, ethyl and/or propyl esters of oleic acids in accordance

with the invention is applicable not only with the originally investigated epoxide resin binders, but it is also possible with all of the current thermosetting polymers such as acrylic resins, modified and unmodified phenol resins, furan resins or polyisocyanates and it offers the corresponding advantages.

In particular, all of the molding material mixtures that can be used in a gas hardening process are more easily manipulated through the use of the esters in accordance with the invention.

Thus, the methyl, ethyl and/or propyl esters of oleic acids are suitable in general as additives for thermosetting binders, in particular as additives for thermosetting binders that are used in gas hardening processes and really especially as additives for modified and unmodified epoxide resins that are used in gas hardening processes.

The binder mixtures in accordance with the invention accordingly are formed on the basis of at least one thermosetting resin, above all a thermosetting resin that is used in a gas hardening process such as acrylic resins, polyisocyanates, phenol, furan or epoxide resins and optionally mixtures or modifications of such thermosetting resins, but preferably a thermosetting resin that is used in a gas hardening process mixed with oxidation agents such as acryl, phenol, furan or epoxide resins as well as their mixtures and modifications, especially epoxide resins and really especially here epoxide resins that are modified with unsaturated monomers, especially with acrylic monomers.

In the simplest case the binder mixtures contain the thermosetting resin(s) and 5-30% by weight with respect to the

total binder, methyl, ethyl and/or propyl esters of oleic acids. In addition, they can contain other substantially known modifying agents and additives. Examples of these are latent hardeners, catalysts, radical traps, drying or oxidation agents.

The esters of oleic acids that are used in accordance with the invention are preferably ones from vegetable oils. Rapeseed oil methyl ester has proven to be especially effective.

## Examples

### Example 1

A binder is prepared by mixing 59.5 parts by weight (PW) of a commercial epoxide resin (for example, Rütapox® 0164, Bakelite AG), 25.5 PW trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), 15 PW rapeseed oil methyl ester (RME) and 0.3 PW of a silane (for example, silane A 187) homogeneously with each other.

### Example 2

A binder is prepared as in Example 1, but with 20 PW RME.

### Example 3

A binder is prepared as in Example 1, but with 5 PW RME.

### Comparative Example 1

A binder is prepared as in Example 1, but without RME.

### Comparative Example 2

A binder is prepared as in Example 1, but instead of RME it contains 5 PW of a phthalic acid/adipic acid ester (Palatinol® CE 5213, BASF).

### Comparative Example 3

A binder is prepared as in Example 1, but instead of RME it contains 5 PW of a commercial raw linseed oil. The mixture is cloudy and must be homogenized before use.

### Comparative Example 4

A binder is prepared as in Example 1, but instead of RME it contains a dibasic ester mixture (Santosol®, Monsanto).

### Comparative Example 5

A binder is prepared as in Example 1,, but instead of RME it contains 2 PW of a phthalic acid ester and 3 PW of a mixture of equal parts methanol, ethanol and xylene.

The binders of tests 1-3 and comparison tests 1-5 have the following viscosities at 20°C:

Example	Viscosity (mPa•sec)
1	290
2	220
3	550
Comparative Example	
1	2200
2	1800
3	1700
4	1150
5	850

#### Examples 4-8 and Comparative Examples 6-11

The binders described in Examples 1-3 and Comparative Examples 2-5 are used to make molding materials. For this the binder and cumene hydroperoxide in correspondence with the following formulations are added to the basic molding material in a blade mixer and homogeneously mixed.

The mixing time for the individual components is 1 min in each case.

#### Example 4

Formulation: 4000 g quartz sand, 40 g binder from Example 1 and 10 g cumene hydroperoxide.

Example 5

Formulation as in Example 4, but with binder from Example 2.

Example 6

Formulation as in Example 4, but with binder from Example 3.

Comparative Example 6

Formulation as in Example 4, but with binder from Comparative Example 2.

Comparative Example 7

Formulation as in Example 4, but with binder from Comparative Example 3.

Comparative Example 8

Formulation as in Example 4, but with binder from Comparative Example 4.

Comparative Example 9

Formulation as in Example 4, but with binder from Comparative Example 5.



Example 7

Formulation: 3480 g chromite sand, 520 g quartz sand, 60 g binder from Example 1 and 13.6 g cumene hydroperoxide.

Comparative Example 10

Formulation as in Example 7, but with binder from Comparative Example 5.

Example 8

Formulation: 2668 g chromite sand, 1332 g refractory sand, 60 g binder from Example 1 and 13.6 g cumene hydroperoxide.

Comparative Example 11

Formulation as in Example 8, but with binder from Comparative Example 5.

Test bars measuring 165 x 22.5 x 22.5 mm are prepared from the molding materials prepared in Examples 4-8 and Comparative Examples 6-11.

Hardening of the molding materials is done after forming them in core boxes, by the addition of sulfur dioxide in correspondence with the gas treatment of unhardened molded articles that is known from the epoxy gas hardening process using gaseous  $\text{SO}_2$  at room temperature, with the molded articles being hardened in the course of a few seconds.

The cold bending strength is measured on the hardened test bars after storage times of 1 min, 5 min, 1 h and 24 h at 21°C and 55% relative air humidity (RH), and after a storage time of in each case 24 h at 21°C at relative humidities of 35, 80 and 100%.

The results are summarized in the following Table I.

Table I

		① Kaltbiegefestigkeit (N/cm <sup>2</sup> )						
② Lagerzeit	③ RLF (%)	1min	5min	1h	24h	24h	24h	24h
		55	55	55	55	35	80	100
④ Beispiel	4	360	450	590	610	630	550	490
	5	340	440	580	590	610	520	470
	6	390	490	640	680	710	560	440
⑤ Vergleichsbeispiel	6	270	370	480	470	510	310	210
	7	300	410	530	510	540	360	280
	8	250	390	510	490	530	350	270
	9	320	430	560	540	570	390	300
④ Beispiel	7	570	640	845	900	1000	535	335
	8	380	525	645	700	765	390	220
⑤ Vergleichsbeispiel	10	540	590	760	780	900	410	235
	11	320	430	510	520	695	245	190

Key: 1 Cold bending strength (N/cm<sup>2</sup>)  
 2 Storage time  
 3 RH (%)  
 4 Example  
 5 Comparative Example

### Claims

1. Binder mixtures based on thermosetting resins, characterized by the fact that they contain as added agent 5-30% by weight, with respect to the total binder, methyl, ethyl or propyl esters of oleic acids.

2. Binder mixtures as in Claim 1, characterized by the fact that the thermosetting resins are hardened in a gas hardening process.

3. Binder mixtures as in Claims 1 and 2, characterized by the fact that they are made from thermosetting resins and oxidation agents that are hardened in a gas hardening process.

4. Binder mixtures as in Claims 1 to 3, characterized by the fact that the thermosetting resins are epoxide resins modified with ethylenically unsaturated monomers.

5. Binder mixtures as in Claims 1 to 4, characterized by the fact that the esters are from vegetable oil.

6. Binder mixtures as in Claims 1 to 5, characterized by the fact that the ester is rapeseed oil methyl ester.

7. The use of methyl, ethyl and/or propyl esters of oleic acids as added agents for thermosetting binders.

8. The use of methyl, ethyl and/or propyl esters of oils as added agents for thermosetting binders that are used in a gas hardening process.

9. The use of methyl, ethyl and/or propyl esters of oils as additives for thermosetting resins and oxidation agents that are used in a gas hardening process.

10. The use of methyl, ethyl and/or propyl esters of oils as additives for modified and unmodified epoxide resins and oxidation agents that are used in a gas hardening process.